

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 682262

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 10.11.75 (21) 2187995/23-04

(51) М.Кл.² В 01 J 37/02
В 01 J 31/36

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано 30.08.79. Бюллетень № 32

(53) УДК 66.097.3
(088.8)

(45) Дата опубликования описания 25.09.79

(72) Авторы
изобретения

Ф. С. Дьячковский, В. И. Цветкова, Л. А. Новокшенова,
О. И. Кудинова, Т. А. Маклакова, Ю. А. Гаврилов,
Л. Н. Распопов, Б. А. Уваров, И. Н. Мусаелян,
О. М. Звягин и В. П. Коновалов

(71) Заявители

Ордена Ленина институт химической физики АН СССР
и ордена Трудового Красного Знамени
московский нефтеперерабатывающий завод

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Изобретение относится к способам получения катализатора для полимеризации олефинов.

Известны способы получения высокоактивных комплексных катализаторов для полимеризации олефинов путем нанесения соединений переходных металлов на органический носитель, в качестве подложек при этом используют как инертные органические носители — полиэтилен и полипропилен [1], так и активные, содержащие функциональные группы на поверхности, например сополимеры этилена с виниловым спиртом [2]

Недостатками этих способов является то, что при нанесении соединения переходного металла на инертную органическую подложку требуется применение сложного температурного режима и восстанавливающего агента, в качестве которого чаще всего используют алюминийалкилы, а при нанесении соединения переходного металла на активный носитель, где восстанавливающий агент часто не вводится, переходный металл остается в состоянии высшей валентности и получается катализатор, неактивный или мало активный в стереоспецифической полимеризации α -олефинов.

Ближайшим техническим решением к изобретению является способ получения ка-

тализатора для полимеризации олефинов путем обработки хлористым ванадием полимерного носителя — полиэтилена или полипропилена при комнатной температуре последующей выдержкой в вакууме при 50—100°С [3].

Недостатком такого способа является невозможность получения катализатора повышенной стабильностью активности в 5 времени. Так, выход полипропилена на катализаторе, приготовленном по известному способу, за 4 ч полимеризации составлял 640 г/г V, хотя за время полимеризации 100—120 мин выход полимера в оптимальном случае для известного способа составляет 470 г/г V.

Цель изобретения — получение катализатора с повышенной стабильностью активности во времени.

Предлагаемый способ получения катализатора для полимеризации олефинов: заключается в выдержке полимерного носителя полистирола или его сополимера в вакууме при 50—100°С и последующей 20 работе хлористым ванадием носителя при комнатной температуре в течение 5—10 мин.

Отличительным признаком изобретения является использование в качестве полимерного носителя полистирола или его полимера и порядок проведения стадий.

Предлагаемый способ позволяет получать катализатор с повышенной стабильностью активности во времени. Так, выход полипропилена на катализаторе, приготовленном по настоящему способу, за 4 ч полимеризации составляет 890 г/г V, что превышает в 1,5 раза выход на катализаторе, полученном по известному способу, при этом выход полимера за время полимеризации 100—120 мин для предлагаемого способа составляет 490 г/г V.

Полистирол или его сополимер благодаря наличию фенильных групп в их молекулярной цепи являются химически активными по отношению к VCl_4 , легко отдающему один атом хлора и переходящему в VCl_3 .

Носители на основе сополимеров стирола, например сополимер стирола с дивинилбензолом, имеют пористую структуру и могут обладать различной величиной внутренней поверхности и объема пор в зависимости от степени сшивки. Проведение восстановления VCl_4 внутри пор носителя, обладающего сильно развитой внутренней поверхностью, активной по отношению к VCl_4 , позволяет получать активные катализаторы.

Способ заключается в следующем. Полимерный носитель — полистирол или его сополимеры выдерживают в течение 3—4 ч в вакууме до 10^{-3} мм рт. ст. при 50—100° С, затем обрабатывают его парами VCl_4 в течение 5—10 мин. Происходит быстрая реакция VCl_4 с подложкой, приводящая к образованию твердой фазы VCl_3 на поверхности носителя. В результате этого белые частицы носителя окрашиваются в фиолетовый цвет. Количество нанесенного VCl_3 можно регулировать, задавая исходное количество VCl_4 . После нанесения образец откачивают до 10^{-3} мм рт. ст. при 70—80° С.

Полученный таким образом катализатор в сочетании с металлоорганическими соединениями является высокоактивным катализатором для стереоспецифической полимеризации пропилена и других α -олефинов и полимеризации этилена.

Пример 1. 0,26 г сополимера стирола с дивинилбензолом с удельной поверхностью 260 $см^2/г$ и объемом пор 1,5 $см^3/г$ выдерживают в вакууме в течение 4 ч при 80° С, охлаждают до комнатной температуры и обрабатывают парами VCl_4 в количестве 0,153 г в течение 5 мин. Происходит реакция с носителем, и он сразу окрашивается в фиолетовый цвет в результате образования VCl_3 . Полученный катализатор откачивают до 10^{-3} мм рт. ст. при 80° С. Физико-химический анализ показал, что образец содержит 31,1 вес. % VCl_3 , остальное — носитель.

0,063 г нанесенного катализатора, содержащего 0,0195 г VCl_3 , 0,0429 г $Al(i-Bu)_3$ и 50 мл *n*-гептана загружают в стеклянный реактор, с мешалкой. При температуре 60° С подают пропилен и ведут полимеризацию при постоянном в ходе опыта давлении пропилена 470 мм рт. ст. За 2 ч получают 490 г полипропилена в расчете на 1 г V и 1 ат.

Пример 2. Нанесенный катализатор получают, как описано в примере 1.

Содержание VCl_3 составляет 32,4 вес. %, 67,6 вес. % — носитель.

0,0462 г катализатора, содержащего 0,015 г VCl_3 , 0,0251 г $Al(i-Bu)_3$ и 50 мл *n*-гептана загружают в реактор. При температуре 80° С подают этилен и ведут полимеризацию при постоянном в ходе опыта давлении мономера 223 мм рт. ст. За 3 часа получают 11,2 г полимера или 8,1 кг полиэтилена в расчете на 1 г V и 1 ат.

Пример 3. 1,2 г суспензионного полистирола выдерживают в вакууме в течение 4 ч при 70° С, охлаждают до комнатной температуры и обрабатывают парами VCl_4 в количестве 0,12 г в течение 10 мин.

Происходит быстрая реакция с носителем и он окрашивается в фиолетовый цвет, катализатор откачивают до 10^{-3} мм рт. ст. при 70° С.

По данным физико-химического анализа образец содержал 6,6 вес. % VCl_3 , 93,4 вес. % — носителя.

0,204 г катализатора, содержащего 0,0135 г VCl_3 , 0,038 г $Al(i-Bu)_3$ и 50 мл *n*-гептана загружают в реактор. При температуре 60° С подают пропилен и ведут полимеризацию при постоянном в ходе опыта давлении мономера 470 мм рт. ст.

За 2 ч 40 мин получено 0,2 г полипропилена или 78 г полимера в расчете на 1 г V и 1 ат.

Пример 4. Нанесенный катализатор получают, как описано в примере 1.

Содержание VCl_3 составляет 43 вес. %, 57 вес. % — носитель.

0,02 г катализатора, содержащего 0,0086 г VCl_3 , 0,042 г $Al(i-Bu)_3$ и 17 мл *n*-гептана загружают в дилатометр, снабженный мешалкой, и вводят туда 0,47 г жидкого α -бутена. Термостатируют при 50° С.

За 4 ч получено 0,45 г поли- α -бутена или 163 г полимера в расчете на 1 г V.

Формула изобретения

Способ получения катализатора для полимеризации олефинов, включающий обработку хлористым ванадием полимерного носителя при комнатной температуре и выдержку в вакууме при 50—100° С, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной стабильностью

активности во времени, в качестве носителя используют полистирол или его сополимер и сначала проводят выдержку, а затем обработку в течение 5—10 мин.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент Франции № 1550186, кл. С 08 F, опублик. 1967.

2. Патент США № 3396155, кл. 260-80.78, опублик. 1968.

3. Авторское свидетельство СССР № 569223, кл. В 01 J 37/02, 1973.

Составитель В. Теплякова

Редактор Т. Зубкова

Техред Н. Строганова

Корректор С. Файн

Заказ 759/969

Изд. № 486

Тираж 866

Подписное

НПО «Поиск» Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Тип. Харьк. фил. пред. «Патент»

USSR

**SPECIFICATION OF INVENTION
TO INVENTOR'S CERTIFICATE**

(11) 682262

(22) Filed 10 November 1975 (21) 2187995/23-04 (51) IPC² B01J37/02
B01J31/36

USSR State Committee
on inventions and discoveries

(43) Published 30 August 1979. Bulletin No. 32 (53) UDC 66.097.3
(45) Publication date of specification 25 Sept. 1979 (088.8)

(72) Inventors F.S. Dyachkovsky, V.I. Tsvetkova, L.A. Novokshonova,
O.I. Kudinova, T.A. Maklakova, Yu.A. Gavrilov,
L.N. Raspopov, B.A. Uvarov, I.N. Musaelyan,
O.M. Zvyagin and V.P. Konovalov

(71) Applicants Institute Khimicheskoy Physiki AN USSR
and Moscow Neftepererabatyvayushchij Zavod

**(54) METHOD OF OBTAINING CATALYST
FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS**

The invention relates to methods of obtaining a catalyst for polymerization of olefins.

Methods are known for obtaining highly-active complex catalysts for polymerization of olefins by applying compounds of transition metals onto an organic carrier, wherein both inert organic carriers – polyethylene and polypropylene [1], and active, comprising functional groups on the surface thereof, for example, copolymers of ethylene with vinyl alcohol [2], are used as the substrate.

Drawbacks of these methods are that when compounds of a transition metal are applied onto an inert organic substrate, it is necessary to use a complex temperature mode and restoring agent, which more often than not is aluminoalkyl, and when a compound of a transition metal is applied onto an active carrier, wherein a restoring agent is often not introduced, the transition metal remains in a state of high valence and a catalyst is prepared that is inactive or of low activity in the stereospecific polymerization of α -olefins.

The technical solution most similar to the invention is a method of obtaining a catalyst for polymerization of olefins by processing with vanadium chloride the polymeric carrier –

polyethylene or polypropylene at room temperature with subsequent aging in vacuum at 50 – 100°C [3].

A drawback of such a method is that it is not possible to prepare a catalyst with high stability of activity in time. Thus, the yield of polypropylene on a catalyst prepared in accordance with the known method is 640 g/g V after 4 hours of polymerization, although the yield of polymer in the optimum case with the known method is 470 g/g V after a polymerization period of 100 – 120 min.

The object of the invention is to prepare a catalyst with increased stability of activity in time.

The proposed method of obtaining a catalyst for polymerization of olefins consists in holding a polymer carrier of polystyrene or a copolymer thereof in a vacuum at 50 – 100°C and subsequently processing the carrier with vanadium chloride at room temperature for 5 – 10 min.

Distinctive features of the invention are the use of polystyrene or a copolymer thereof as the polymer carrier and the order in which the steps are carried out.

The proposed method makes it possible to obtain a catalyst with enhanced stability of activity in time. Thus, the yield of polypropylene on a catalyst prepared in accordance with the instant method, for four hours of polymerization, is 890 g/g V, which exceeds by 1.5 times the yield on a catalyst prepared in accordance with the known method, wherein the yield of polymer for a polymerization time of 100 – 120 min for the proposed method is 490 g/g V.

Polystyrene or a copolymer thereof, due to the presence of phenyl groups in their molecular chain, are chemically active in respect to VCl_4 , easily releasing one chlorine atom and converting to VCl_3 .

Carriers on the base of styrene copolymers, for example a copolymer of styrene with divinylbenzol, have a porous structure and may have a different value of the inner surface and the volume of the pores depending on the degree of cross-linking. Carrying out restoration of VCl_4 inside the pores of a carrier having a strongly developed inner surface that is active in respect to VCl_4 makes it possible to obtain active catalysts.

The method consists in the following. A polymer carrier – polystyrene or a copolymer thereof, is held for 3 – 4 hours in a vacuum to 10^{-3} mmHg at 50 – 100°C, then processed with VCl_4 vapors for 5 – 10 min. A rapid reaction of VCl_4 with the substrate takes place, resulting in the formation of a solid phase of VCl_3 on the surface of the carrier. As a result of this, the white particles of the carrier are colored in a violet color. The amount of applied VCl_3 may be adjusted, setting the initial amount of VCl_4 . After application, the sample is pumped out to 10^{-3} mmHg at 70 – 80°C.

The catalyst thus obtained in combination with metalorganic compounds is a highly-active catalyst for stereospecific polymerization of propylene and other α -olefins and polymerization of ethylene.

Example 1. A copolymer of styrene with divinylbenzol in an amount of 0.26 g, with a specific surface of $260 \text{ cm}^2/\text{g}$ and a pore volume of $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, is held in a vacuum for 4 hours at 80°C , cooled to room temperature and treated with vapors of VCl_4 in an amount of 0.153 g for 5 min. A reaction with the carrier takes place, and it is immediately colored in a violet color as a result of the formation of VCl_3 . The obtained catalyst is pumped out to 10^{-3} mmHg at 80°C . A physicochemical analysis showed that the sample contained 31.1 wt.% of VCl_3 , the balance – carrier.

An applied catalyst in an amount of 0.063 g, containing 0.0195 g of VCl_3 , 0.0429 g of $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, and 50 ml of *n*-heptane are loaded into a glass reactor with a stirrer. Propylene is fed in at a temperature of 60°C and polymerization is carried out at a pressure of the propylene that is 470 mmHg and constant during the experiment. After 2 hours 490 g of polypropylene are obtained on the basis of 1 g of V and 1 at.

Example 2. The applied catalyst is prepared as described in example 1.

The content of VCl_3 is 32.4 wt.%, that of the carrier – 67.6 wt.%.

The catalyst in an amount of 0.0462 g, comprising 0.015 g of VCl_3 , 0.0251 g of $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, and 50 ml of *n*-heptane are loaded into a reactor. Ethylene is supplied at a temperature of 80°C and polymerization is carried out at a constant pressure of the monomer of 223 mmHg during the experiment. In the course of 3 hours 11.2 g of the polymer are obtained or 8.1 kg of polyethylene on the basis of 1 g of V and 1 at.

Example 3. A polystyrene suspension in an amount of 1.2 g is held in a vacuum for 4 hours at 70°C , cooled to room temperature and treated with vapors of VCl_4 in an amount of 0.12 g for 10 min.

A rapid reaction with the carrier takes place and it is colored in a violet color, the catalyst is pumped out to 10^{-3} mmHg at 70°C .

According to the data of a physicochemical analysis, the sample contained 6.6 wt.% of VCl_3 , 93.4 wt.% of the carrier.

A catalyst in an amount of 0.204 g, comprising 0.0135 g of VCl_3 , 0.038 g of $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ and 50 ml of *n*-heptane are loaded into the reactor. Propylene is supplied at a temperature of 60°C and polymerization is carried out at a pressure of the monomer of 470 mmHg which is constant in the course of the experiment.

In the course of 2 hours 40 min, 0.2 g of polypropylene or 78 g of the polymer are obtained on the basis of 1 g of V and 1 at.

Example 4. The applied catalyst is prepared as described in example 1.

The content of VCl_3 is 43 wt.%, that of the carrier – 57 wt.%.

The catalyst in an amount of 0.02 g, comprising 0.0086 g of VCl_3 , 0.042 g of $\text{Al}(\text{i-BU})_3$ and 17 ml of *n*-heptane is loaded into a dilatometer provided with a stirrer and 0.047 g of liquid α -butene is introduced therein. Thermosetting is carried out at 50°C.

Poly- α -butene in an amount of 0.45 g or 163 g of the polymer are obtained in the course of 4 hours on the basis of 1 g of V.

Claim

A method of obtaining a catalyst for polymerization of olefins, comprising processing a polymer carrier with vanadium chloride at room temperature and holding in a vacuum at 50 – 100°C, characterized in that in order to prepare a catalyst with increased stability of activity in time, polystyrene or a copolymer thereof is used as the carrier and at first the holding is carried out and then the processing for 5 – 10 *min*.

Sources of information taken into account during the examination:

1. Patent France No. 1550186, class C 08 F, published 1967.
2. Patent US No. 3396155, class 260-80.78, published 1968.
3. USSR Inventor's Certificate No. 569223, class B 01 J 37/02, 1973.